

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-40566

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>C 09 C 1/64  
C 08 K 9/04

識別記号

CMD  
CAM  
KCP  
PBN  
PSK

庁内整理番号

A-6845-4J  
A-6770-4J  
6845-4J

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月10日

C 09 C 1/64  
C 09 D 7/12

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 耐食性並びに光沢性に優れたアルミニウムフレーク

⑯ 特 願 昭62-197465

⑰ 出 願 昭62(1987)8月7日

⑱ 発 明 者 馬 場 利 明 大阪府大阪市東区南久太郎町4丁目25番地の1 東洋アルミニウム株式会社本社内

⑲ 発 明 者 氏 江 達 之 大阪府大阪市東区南久太郎町4丁目25番地の1 東洋アルミニウム株式会社本社内

⑳ 出 願 人 東洋アルミニウム株式会社 大阪府大阪市東区南久太郎町4丁目25番地の1

㉑ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

耐食性並びに光沢性に優れた  
アルミニウムフレーク

## 2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも1個の重合性二重結合を有するオリゴマー及びモノマーよりなる群から選ばれた少なくとも2種を反応させて得られる共重合体によって均一に被覆されており、表面が微視的に平滑であることを特徴とする耐食性並びに光沢性に優れたアルミニウムフレーク。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は耐食性並びに光沢性に優れたアルミニウムフレークに係わる。より詳しくは、本発明は有機重合体によって被覆された酸やアルカリによる腐蝕作用に対して高い抵抗性を示すアルミニウ

ムフレークに係わる。

## 従来の技術及び発明が解決しようとする問題点

現在、メタリック塗料、インキや接着剤用顔料として、また合成樹脂練込用充填剤として広く使用されているアルミニウムフレークの殆んどがホール法によって製造されている。

上記未処理アルミニウムフレークから得られた塗膜や樹脂成形品の場合、アルミフレークが酸やアルカリによる腐蝕作用を受けやすいために変色を起こすことがある。特に十分な焼付けが出来ないプラスチック塗装やクリヤトップコートを施さない1コート塗装においては変色が起こりやすいことが知られており、耐食性の優れたアルミニウムフレークの提供が強く要望されている。

未処理のアルミニウムフレーク表面をアルミニウムフレークを分散させた有機溶剤中にエチレン性不飽和モノマーを溶解させ、重合開始剤の共存

下で加熱することによって得られる重合体で被覆すると、耐食性の優れたアルミニウムフレークが提供されることが知られている（特開昭51-11818号公報参照）。しかしながら、上記方法で得られたアルミニウムフレークは、被覆重合体が粒子状となってアルミニウムフレーク表面上に堆積しているために皮膜の厚みが不均一となることが避けられず、必ずしも満足な耐食性を有するものではなかった。耐食性を改善するために皮膜厚みを十分厚くすると本来の光沢性が著しく損なわれた。また皮膜表面が凹凸構造を呈しているため、アルミニウムフレークのレベリング性に問題があることに加えて、光散乱により本来有しているメタリック感も損なわれるという問題点もあった。

本発明の目的は上記した問題点に鑑み、優れた耐食性並びに光沢性を有するアルミニウムフレークを提供することにある。

- 3 -

でも劣る。

本発明において上記重合体を構成するオリゴマーもしくはモノマーは少なくとも1個の重合性二重結合を有しているものであれば特に限定されない。好ましく使用されるモノマーは、不飽和カルボン酸（例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸または無水マレイン酸）、そのニトリル（例えばアクリロニトリルまたはメタクリロニトリル）またはそのエステル（例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸シクロヘキシル、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,4-ブタ

- 5 -

#### 問題点を解決するための手段

本発明により提供される耐食性の優れたアルミニウムフレークの表面は、少なくとも1個の重合性二重結合を有するオリゴマーもしくはモノマーの少なくとも2種を反応させて得られる共重合体によって被覆されており、被覆重合体の表面は微視的に平滑である。

本発明で未処理アルミニウムフレークの表面に被覆される重合体は、少なくとも1個の重合性二重結合を有するオリゴマーもしくはモノマーの少なくとも2種を反応させて得られる共重合体でなければならない。各オリゴマーもしくはモノマーの使用量比率は任意に設定される。前記オリゴマーもしくはモノマーを単独で未処理アルミニウムフレークの表面に被覆させても、十分な耐食性を有するアルミニウムフレークが得られず、しかも得られたアルミニウムフレークは力学的性質の点

- 4 -

ンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントetraアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸ブトキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸シクロヘキシル、トリメチロールプロパントリメタクリレートまたはテトラメチロールメタントリメタクリレート）である。更には、環式不飽和化合物（例えばシクロヘキセン）や非環式不飽和化合物（例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、シクロヘキセンビニルモノオキシド、ジビニルベンゼンモノ

- 6 -



オキシド、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルまたはジアリルベンゼン)も好ましく使用され得る。重合性二重結合を少なくとも2個有するモノマー例えばジビニルベンゼン、アリルベンゼン、ジアリルベンゼンまたはその混合物を使用すると架橋作用により耐食性がより一層向上するので、重合性二重結合を少なくとも2個有するモノマーの使用が特に好ましい。

少なくとも1個の重合性二重結合を有するオリゴマーとしては、エポキシ化1,2-ポリブタジエン、アクリル変性ポリエステル、アクリル変性ポリエーテル、アクリル変性ウレタン、アクリル変性エポキシ、アクリル変性スピラン(いずれも重合度2~20程度)を例示することができる。重合度3~10のエポキシ化1,2-ポリブタジエン、アクリル変性ポリエステルが好ましい。オリゴマーの使用は重合反応が徐々に進行するので反応効率が非常

- 7 -

に高くなり、好ましい。

テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル等を例示することができる。

重合開始剤としては、公知の高温または中温重合開始剤例えばジ-*t*-ブチルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、クミルヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド等の有機過酸化物または $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が使用され得る。

重合反応温度は通常60~200℃の範囲の温度である。

重合効率を高めるために窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で重合反応を行うのが有利である。

#### 実施例

以下、非限定的実施例を参照しながら本発明を更に説明する。

本発明のアルミニウムフレークは従来方法と同様にして、未処理のアルミニウムフレークを分散させた有機溶剤中に上記した少なくとも1個の重合性二重結合を有するオリゴマーもしくはモノマーの少なくとも2種を溶解させ、重合開始剤の共存下で加熱することにより製造される。

未処理アルミニウムフレークを分散させる有機溶剤としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、トリクロロベンゼン、パークロルエチレン、トリクロルエチレン等のハロゲン化炭化水素類、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール等のアルコール類、2-プロパノン、2-ブタノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類、

- 8 -

#### (実施例1)

容積 2ℓ の四ツ口フラスコに

エポキシ化1,2-ポリブタジエン	11.2g
トリメチロールプロパントリアクリレート	13.0g
アクリル酸	1.2g
ジビニルベンゼン	3.5g
ミネラルスピリット	1170 g
未処理アルミペースト	332 g

(東洋アルミニウム製7160N, 金属分65%)

を装填し、窒素ガスを導入しながら十分攪拌混合した。系内の温度を80℃に昇温し、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を0.1g添加し、攪拌を続けながら80℃で2時間反応させた。その後さらにAIBNを2g添加し、80℃で6時間反応させた。反応終了後混合液を濾過、濃縮し、重合体被覆アルミニウムフレークを得た。

- 9 -

- 10 -

これをミキサーに移し、ミネラルスピリットで稀釈して固形分45%の重合体被覆アルミニウム顔料を調製した。

この顔料をn-ヘキサンで洗浄後濾過、パウダー化し、混酸( $\text{HCl} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 2$  容積比)でアルミ分を溶解除去し、残った重合体を濾過乾燥後秤量した結果、重合体被覆アルミニウムフレークは未処理アルミニウムフレーク100重量部に対して11.2重量部の重合体で被覆されていることが判明した。

得られたアルミニウムフレークの電子顕微鏡写真を第1図に示す(倍率10,000倍)。第1図から明らかなように被覆重合体の表面は微視的に平滑であり、粒子状重合体は殆んど認められなかった。

#### (実施例2)

実施例1で使用したオリゴマーもしくはモノマーの代わりに

- 11 -

を用いたこと以外は実施例1と同様にして重合体被覆アルミニウム顔料を調製した。

得られたアルミニウムフレークは未処理アルミニウムフレーク100重量部に対して15.2重量部の重合体で被覆されていた。

被覆重合体の表面は微視的に平滑であった。

#### (実施例4)

実施例1で使用したオリゴマーもしくはモノマーの代わりに

アクリル酸	0.8g
メチルメタクリレート	20.5g
ジアリルベンゼン	3.2g

を用いたこと以外は実施例1と同様にして重合体被覆アルミニウム顔料を調製した。

得られたアルミニウムフレークは未処理アルミニウムフレーク100重量部に対して9.6重量部の重合体で被覆されていた。

- 13 -

エポキシ化1,2-ポリブタジエン	18.5g
アクリル酸	0.8g
ジビニルベンゼン	4.2g

を用いたこと以外は実施例1と同様にして重合体被覆アルミニウム顔料を調製した。

得られたアルミニウムフレークは、未処理アルミニウムフレーク100重量部に対して7.6重量部の重合体で被覆されていた。

被覆重合体の表面は微視的に平滑であった。

#### (実施例3)

実施例1で使用したオリゴマーもしくはモノマーの代わりに

アクリル酸	2.5g
グリシジルメタクリレート	7.5g
トリメチロールプロパントリアクリレート	19.8g
ジビニルベンゼン	6.0g

- 12 -

被覆重合体の表面は微視的に平滑であった。

#### (比較例1)

容積2ℓの四ツ口フラスコに

アクリル酸	4.0g
トリメチロールプロパントリメタクリレート	25.0g
ミネラルスピリット	1170g
未処理アルミペースト	332g

(東洋アルミニウム陽極7160H, 金属分65%)

を装填し、窒素ガスを導入しながら十分攪拌混合した。系内の温度を80℃に昇温し、AIBNを1.5g添加し、攪拌を続けながら80℃で6時間反応させた。その後実施例1と同様に処理して未処理アルミニウムフレーク100重量部に対して12.0重量部の重合体で被覆した重合体被覆アルミニウムフレークを得た。

得られたアルミニウムフレークの電子顕微鏡写

- 14 -

真を第2図に示す(倍率10,000倍)。第2図から明らかなように被覆重合体は約0.01~0.05 $\mu$ mの大きさの粒子状重合体が1個又は数個凝集、堆積したものでその表面は凹凸構造を呈していた。

#### (実施例5)

実施例及び比較例で得られたアルミニウム顔料5g(固形分として)、アクリディックA-165(大日本インキ化学工業(株)製)35g及び混合溶剤(酢酸エチル/エチルセロソルブ/シクロヘキサノ-40/30/30)60gから成るプラスチック塗装用塗料を調製し、ABS基板にスプレー塗装し、50℃で20分間乾燥して膜厚約10 $\mu$ mの塗板を作製した。なお、比較例2として未処理アルミペースト(東洋アルミニウム(株)製7160N,金属分65%)を用い、上記と同様にして塗板を作製した。

得られた塗板を5%水酸化ナトリウム水溶液中に20℃で4時間浸漬し、テスト前後の色差 $\Delta E$ を

色差計を用いて測定した。

結果を次表に示す。

	$\Delta E$
実施例 1	0.2
2	0.3
3	0.5
4	0.5
比較例 1	2.0
2	4.9

- 16 -

- 15 -

#### 発明の効果

本発明のアルミニウムフレークはその被覆重合体の表面が微視的に平滑であるため耐食性に優れている。また被覆重合体が粒子状重合体を殆んど有せずアルミニウムフレーク表面の皮膜厚みが均一であるために、塗膜や合成樹脂中でのフレークのレベリング性の問題や光散乱によりメタリック感が損なわれる問題も解消され得る。

プラスチック塗装用メタリック塗料及びメタリックインキや接着剤の顔料として、又合成樹脂用練込用充填剤として好適に使用できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は夫々実施例1及び比較例1(粒子凝集を有)で得られたアルミニウムフレークの電子顕微鏡写真である。

出願人 東洋アルミニウム工業株式会社  
代理人 弁護士 川口 義雄  
代理人 弁護士 中村 至  
代理人 弁護士 船山 武

- 17 -

Best Available Copy



第 1 図

X 10000



第 2 図

X 10000